

⑨ Int.-Cl.
C 08 g

⑩ 日本分類
28(5) H 131

日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭47-48279

特 許 公 報

⑫ 公告 昭和47年(1972)12月5日

発明の数 1

(金 9 頁)

1

⑬ チオール基を末端に有するポリオキソアルキレンポリオール製造法

⑭ 特 願 昭38-37881

⑮ 出 願 昭38(1963)7月30日 5

優先権主張 ⑯ 1962年10月24日 ⑰ アメリカ国 ⑱ 232861

⑲ 1963年5月27日 ⑳ アメリカ国 ㉑ 283593

審 判 昭40-515

⑳ 発 明 者 ジーン・エム・レファーズ

アメリカ合衆国カリフォルニア州
ウイタイア

同 フランク・ワイ・ハヤシ

アメリカ合衆国カリフォルニア州 75
サンベドロ

同 エイブ・ダブリュー・フラッドキン

アメリカ合衆国カリフォルニア州
サンタモニカ

㉒ 出 願 人 ダイアモンド・シヤムロジック・コーポレーション

アメリカ合衆国オハイオ州クリー
ブランド14ユニオン・コンマ
ス・ビルディング300

代 理 人 弁理士 湯浅義三 外2名

発明の詳細な説明

本発明はチオール基を末端に有するポリオキソアルキレンポリオールの製造法に関する。

本発明のポリオールは周知の技術により有用なエラストマーに変換することができる。それらはボツティング用、絶縁用、包被（又は封入）用コンパウンドとして電気工業において、又密封剤（シーラント）、被覆剤及び填隙（コーキング）及びグレージング用コンパウンドとして建築及び航空機工業において、又固体燃料結合剤としてミ

サイル工業において有用である。

概略的に言えば、本発明の本質は、置換反応における最終 pH 値を、遠過した樹脂を不安定にし又空気酸化するような値よりも低い値に制御することに存する。この値は pH 値 9.5 以下でなければならず、好ましくは 7.5 以下に維持されることが分つた。反応の間 pH 値をゲル化を防止するのに十分な低い値に維持される。所要の pH 値の維持は多数の方法で実施することができ、好ましい

10. 一方法は pH 値を臨界値以下に保つのに十分なチオール反応体（通常水酸化ナトリウム）を使用する方法である。別法として反応の間 pH 値をゲル化以下に維持するために又最終 pH 値を未通過樹脂のゲル化をひき起す値以下にするために酸性緩衝液を用いることができ、故最終 pH 値の上限が約 9.5 であることが分つた。

本発明の明白な利益は、本法を市販の反応体即ち普通の工業用純度（又は不純度）を有する反応体を用いて完全に実施し得ること及び希望の最終生成物の収量が品質の点で工業上有用なるほど十分に高いのみならず全反応の実質上完結によつて量の点でも多いから従つて最少量の役立たない副生物が得るだけであることである。

他の利点は、本反応が溶剤の使用を必要としないことであり、その溶剤の使用に附随するよく知られた不便が避けられる。

一般に、本法により生成される液体重合体は 100-120000 センテボイズの粘度及びチオール含量によつて測定するときに少くとも 30 150 の化学当量を有する。出発原料は 1 種又はそれ以上の末端水酸基を有する液体ポリオキソアルキレンポリオール重合体であり、その各重合体は少くとも 400 の分子量を有し、そしてそれは 2-4 の炭素原子を有するアルキレンオキソンドと 35 このアルキレンオキソンドを基にして約 0.01-17.0 モル%の多価アルコール（このアルコールは 10 より少い炭素原子及び 3-6 個の水酸基を

(2)

特公 昭47-48279

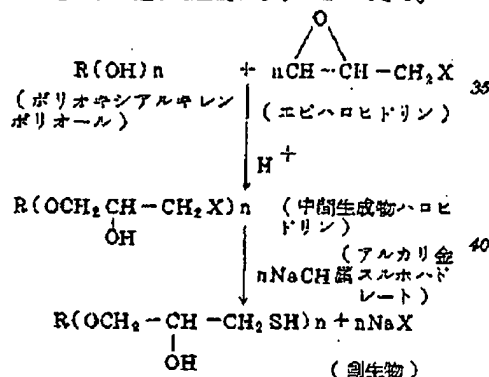
3

有する)との縮合生成物である。ポリオールはエビハロヒドリンと反応して中間生成物ハロヒドリンを生成し、これは次にアルカリ金属水硫化物と反応して希望の最終生成物即ちチオール基を末端に有するポリオキシアルキレンポリオールを生成し、ハロゲン化アルカリを副生する。

本発明に従つて、pH 値を反応の間ゲル化を防止するのに十分な低い値に維持し、最終 pH 値が未処理樹脂のゲルをひき起す値以下になる(この最終 pH 値の上限は約 9.5 であることが分つた)ように調節するならば上記の最終の工程の反応を工業的に実施可能ならしめることが発見された。

このことは、反応の間ゲル化をひき起す量や 9.5 以上の最終 pH 値を生ずる量よりも低い量の過量のアルカリ金属水硫化物を用いることによつて好ましくは行われる。その使用量は出発原料ポリオールの量の少くとも化学量論的当量に加えて 9.5 より低い pH 値の系を生ずるような過量とすべきことが分つた。機能的には、基準はゲル化を防止するのに十分に低い pH 値を維持することであり、そして実際上は最終 pH 値が未処理樹脂のゲル化をひき起す値よりも低くすべきことが分つた。化学量論的当量又は 10%以下の過量が多くの場合反応及び最終 pH 値を 6.5-7.5 の範囲内に維持することが分つた。かくして 7.5 が好ましい最高最終 pH 値である。しかしゲル化が反応の間起らない程度まで或は最終 pH 値が未処理樹脂のゲル化をひき起す値以下である程度まで、より多くの過量を許容し得る。好ましくは、経済的及び実際の見地から、許容し得る最高の過量は 20-30%の程度である。

反応は次の通り略図的に示すことができる。

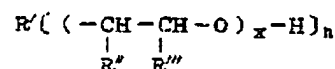


4

(チオール基を末端に有するポリオキシアルキレンポリオール)

上記式中 R(OH)_n はポリオキシアルキレンポリオール重合体である。n は水酸基を末端に有する重合体の活性水酸基の数である。かくして当然それは又エビハロヒドリン分子、ハロヒドリン末端基、水酸化ナトリウム分子及びチオール末端基の理論数である。実際上は、100%以下の反応度のために又幾らかの連鎖延長のために、ハロヒドリン末端基の n 及びチオール末端基の n は理論値よりも小とし得る。ハロゲン X として塩素、臭素又はヨウ素を用いることができる。

なお、上記のポリオキシアルキレンポリオール R(OH)_n は詳しくは式



にて示される。ここに R' は 10 個より少ない炭素原子を有する多価アルコールから水素原子を除いた残基であり、R'' および R''' はそれぞれ水素原子または炭素原子 1-2 個よりなるアルキル基を表わし、R'' と R''' との炭素原子の和は 2 以下であり、x は該ポリオキシアルキレンポリオールが少くとも 400 の分子量を有するような整数であり、n は 2-6 の整数である。

ポリオールへのエビハロヒドリンの添加は普通の技術によつて行われ、通常は所界によく知られている如く酸を触媒とする。エビハロヒドリンの量は化学当量から 15%過量を超えない量までの範囲内である。好ましい量は約 10%過量である。

第 2 工程において pH 値を制御するが、この工程に対して工業用等級のフレーク状水酸化ナトリウムが優秀な反応体であることが分つた。

それは次の分析値を有する市販の製品である。

NaSH	7.0-7.2%
Na ₂ S	2.5 最大値
NaCl	0.8 最大値
Na ₂ SO ₃ , NaHCO ₃	0.4 "
Fe	5 ppm 最大値
Cu, Ni, Cr, Mn, Pb	1 ppm "
結晶水	2.8-2.6%

上記の如く、最終反応は、pH が 9.5 以下とな

(3)

特公 昭 47-48279

5

る量のアルカリ金属スルホバイドレートを添加して行われる。過量のスルホバイドレートをを用いるときは、それが反応の間ゲル化をひき起す量以下であるならば又その過量が反応期間後効果的に除かれるならば、過量それ自体は反応の害とならず、そして過剰の反応体を実質上にも含有せず又次の貯蔵及び使用の間ゲル化をひき起す値以下の最終 pH 値を有する樹脂を生ずる。

本発明において工業上極めて重要なことはそれが固体又は粉末状の水硫化ナトリウムを使用し、そして反応の進行中に溶剤を必要としないことである。通常ハロゲン化物からメルカプタン又はチオールを得るには、ナトリウムエトキシド溶液に硫化水素ガスを飽和することにより製造される水硫化ナトリウムの溶液を使用するが如き手段を用いなければならない。この反応は反応混合物中に硫化水素をバブリングさせながらしばしば実施されるが、このことは硫化物の形成を避けるために必要である。時々酸化を避けるために水素化リチウムアルミニウムの如き還元剤を用いて反応を実施する。他の技術は、酸化を避けるために圧力下に反応を実施するか又は別法として反応体の周りに不活性雰囲気を維持することより成る。二硫化物及び硫化物形成を促進する条件を避けるために多大の注意を払わなければならない、そして一般に使用する操作はそれらを工業的に不可能にするほど厄介である。本発明方法はゲル化を生ずるような過量の二硫化物及び硫化物の形成を避けることが分つた。

ジェック氏の米国特許第 2581464 号は水硫化ナトリウムとポリハロヒドリンエーテンとの反応を記載している。しかし実際にはこの反応の条件が非常に特殊であり且つ厳密であるからその教示は概して限られた適用の可能性しか持たないことが分つた。これに反して本発明は重合体特にポリエーテルポリオールを用いる置換反応を企図し、そして本発明に従った pH 値の注意深い制御により工業的な収量が可能となる。

アルカリ金属水硫化物の過量を化学当量に十分に近づけて保つことによつて、系は本質上中性に且つ安定状態に保たれそれによりゲル化を防止する。副生物として形成する塩（ハロゲン化アルカリ）は容易に濾別することができ、得られる重合体は極めて安定である。

6

エビハロヒドリン特にエビクロロヒドリンが特に望ましい。何故ならば、ベータ位置の炭素上の水酸基の影響によつて、得られるチオール基を末端に有する重合体が末端メルカプタンの特に良好な活性を有するからである。このメルカプタンの高められた活性は、多硫化物系樹脂の如き、チオール基を末端に有する液体重合体に対して通常用いられない硬化剤の使用を可能にする。又従来の硬化剤の使用に際しては、上記の高められた活性がより少い量の硬化剤及び他の添加剤例えばアミン類及び促進剤の使用を可能にした。これらの添加剤の減少は、得られるエラストマーの耐油性、安定度、色の如き物理的性質を向上することが分つた。

本発明に従つて製造される重合体は、硬化に際しより少量の過酸化物及びより少量の促進剤を要するのみである。更にそれらは純度の低い又安価な過酸化物と反応し、そして有機過酸化物と共に用いるのによく適している。従来の多硫化物の場合に必要に多量の硬化剤を使用すると、反応によつて形成される多量の副生物及びその有害な影響のために有機過酸化物の使用が実用的でなくなる。本発明に従つて得られる重合体はかかる過酸化物及びそれらの促進剤の普通使用量の少部分のみを要するだけである。これらの重合体は通例の液体多硫化物樹脂と反応するのに十分な活性を通常持たないジオレフィンとよく反応する。これらの重合体は又しばしば触媒又は促進剤の助けなしに従来のエポキシ樹脂とよく反応する。最後に、本発明に従つた重合体の末端基は酸素と非常に反応し易いから空気硬化を行うことができ、容易にしかも経済的に製造されるフンパッケージ流し込み可能エラストマーを生ずる。

反応を溶剤中で実施することができ、ポリオールそれ自体が十分な溶剤として働く（それ自体の性質としてはむしろ貧弱な溶剤であるけれども）ことが分つた。この限定された溶解力に原因して、反応効果が実際に高揚されることが高らかである。すなわちアルコールの如き溶剤を用いる場合には、溶液状態の水硫化物が極めて早く反応してかなり烈しい発熱反応を起し、これは実験室の規模を除いていかなる場合にも成るはずの操作上の問題を起す。ポリオールだけが溶剤の場合には限られた溶解度が反応速度を容易に制御

(4)

特公 昭 47-48279

7

8

できる値に保つ。その上、不反応性の他の溶剤を使用しないので暴炎の問題を排除する。何故ならば溶剤蒸気の逆流やガスの大気への放出がなく又勿論不反応性溶剤の不使用が操作の終りにそれを除去する必要を取り除くからである。

申分ないことが分つた特定の市販のポリオキソアルキレンポリオールは、トリメチロールプロパンのプロピレンオキソ誘導体である3官能ポリオールである。それらは、水酸基が本質的に第一水酸基であるように約10%のエチレンオキソによる末端基形成によつて更に変性することができよう。それらの当量は143から1476までの間である。1・2・6-ヘキサントリオールのプロピレンオキソ誘導体である1500-2100の範囲内の当量を有する3官能ポリオールも亦申分ないことが分つた。本質的に第1水酸基を生ずるために少量のエチレンオキソを末端に有したプロピレンオキソの線型単位によつてその構造の大部分が構成されているグリセリンから誘導される市販の3官能ポリオールも亦申分なく使用された。その当量は約1000から1650までである。

例 1

反応の第1工程として上記の1当量のグリコールに92.5gのエピクロヒドリン及び塩化第二すず五水塩(ポリオールの重量を基にして0.2%)を加えた。かきまぜ機、温度計及び凝縮器を備えた3口フラスコ中で反応を110℃の温度で3時間行つた。収量は定量的であり、そして生成したトリクロヒドリンは更に処理をせずとも十分に純粋であることが分つた。

例 2

反応の第1工程の別法として1当量のグリコールに101.8gのエピクロヒドリン及び塩化第二すず五水塩(ポリオールの重量を基にして0.2%)を加えた。かきまぜ機、温度計及び凝縮器を備えた3口フラスコ中で反応を110℃の温度で3時間行つた。収量は定量的であり、そして生成したトリクロヒドリンは更に処理をせずとも十分に純粋であることが分つた。

例 3

上記の第1工程の別法として、塩素化合物の代りに137.0gのエピプロモヒドリンを用いて、ほぼ同じ純度及び収量のトリプロモヒドリンを生

成した。

例 4

上記の第1工程の別法として、塩素化合物の代りに151.0g(ポリオールを基にして10%過量)のエピプロモヒドリンを用いて、ほぼ同じ純度及び収量のトリプロモヒドリンを生成した。

例 5

上記4つの例のすべての別法として、無水塩化第二すずを触媒として申分なく使用することができ、その使用量はポリオールの重量を基にして0.1%であつた。

例 6

例2におけると同様にして、トリメチロールプロパンのプロピレンオキソ誘導体である約1476の当量を有する3官能ポリオールからトリクロヒドリンを製造した。第2工程は、第1工程で得られたトリクロヒドリンに80gの市販の水酸化ナトリウムを加えることにより行つた。混合物をかきまぜながら100℃に1.5時間加熱した。その色は淡黄色から緑色を経て、反応の完結を示す白色に変わった。混合物を次に濾過すると、0.51のメルカプタン当量を有し、1.59%のいおう及び0.1%以下の塩素を含有する澄黄色の物質が得られた。

例 7

例6におけると同様のトリクロヒドリンに88.9g(ポリオールを基にして10%過量)の市販の水酸化ナトリウムを加えた。反応の完結時に混合物のpH値は8.3であることが分つた。このpH値はゲル化をひき起すのに十分なほど高くなかつた。混合物を濾過し、8.5のpH値を有することが確定された。

例 8

例6のポリオールのトリクロヒドリンに、104.0g(ポリオールを基にして30%過量)の市販の水酸化ナトリウムを加えた。反応の完結時に混合物はゲル化し、9.8のpH値を有した。これは満足な系ではなく、そして反応の間及び完了時のpH値の制御が工業的に必要であることを示す。

例 9

例4におけると同様にして、トリメチロールプロパンのプロピレンオキソ誘導体である約1476の当量を有する3官能ポリオールからト

(5)

特公 昭47-48279

9

リブプロモヒドリンを製造した。このトリブプロモヒドリンに88.0g(ポリオールを基にして10%過量)の市販の水酸化ナトリウムを加え、かきまぜながら100℃に1.5時間加熱した。最終pH値は6.7であつた。塩を濾過によつて除くと、トリクロロヒドリンから生成されるトリメルカプタンが示すと同様の性質を有するほぼ水のように透明な液体を生成した。分析は1.38%のいおう及び0.1%以下の臭素の存在を示した。

例 10

例6及び例9のポリオールのトリクロロヒドリンに、88.0g(ポリオールを基にして10%過量)の市販の水酸化ナトリウムを加え、かきまぜながら100℃に3時間加熱した。混合物は6.5の最終pH値を有し、これは例6において製造されたトリメルカプタンと同様のものであると思われた。

例 11

例6及び例9のポリオールのトリクロロヒドリンに、80.0gの市販の水酸化ナトリウムを加え、かきまぜながら130℃に1.5時間加熱した。生成物は例6-10において製造されたものと同じであるように思われ又実際に実質上同じであつた。

例 12

例2におけると同様にして、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド誘導体である約143の当量を有する3官能グリコールからトリクロロヒドリンを製造した。このトリクロロヒドリンに、88.0g(ポリオールを基にして10%過量)の市販の水酸化ナトリウムを加えた。かきまぜると直ちに発熱が認められた。反応温度を100℃以下に保つのに水と塩を含む冷却浴を要した。発熱と同時に直ちに塩が沈殿し、溶液は淡褐色に変色し始めた。発熱が終つた時に混合物をかきまぜながら1.5時間にわたつて100℃に加熱した。混合物は沈殿した塩と共に一層重くなり、一層濃い褐色になつた。塩を濾過により除き、生成物液体は6.8のpH値、4.21のメルカプタン当量、14.6%のいおう及び0.1%の塩素を有した。

例 13

例12に用いたと同じグリコールから例4に記載の態様でトリブプロモヒドリンを生成し、これに80.0gの市販の水酸化ナトリウムを加えた。従

10

つた操作は例12におけると実質上同じであり、そして反応は臭素が塩素に代つた点を除けば実質上同じ最終生成物を生成した。

例 14

トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド誘導体である約242の当量を有する3官能ポリオールにエビクロロヒドリンを例2における如く反応させ、そして生成するトリクロロヒドリンに80.0gの市販の水酸化ナトリウムを加えた。かきまぜると即座の温度上昇が120℃まで認められた。発熱が終つたときに混合物を110℃に1.5時間保つために熱を加えた。反応の完結時に混合物は6.7のpH値を示し、次いで塩を濾過によつて除いた。溶液は澄んだこはく色であり、2.73のメルカプタン当量を有し、7.11%のいおう及び0.07%の塩素を含有した。

例1のエビクロロヒドリンの代りに例2のエビブプロモヒドリンを用いて同じ反応を行い、臭素が塩素に代つた点を除けば実質上同様の結果が得られた。

例 15

92.0g(ポリオールを基にして15%過量)の市販の水酸化ナトリウムを用いた点を除けば他は同じようにして例11の操作を繰返した。最終pH値は8.5であつた。しかし塩を濾過により除いた後に残留する樹脂は8.9のpH値を有することが分つた。生成した澄んだこはく色の物質は例14のものと同様であつた。

例 16

104.0g(ポリオールを基にして30%過量)の市販の水酸化ナトリウムを用いて例14を繰返した。反応の完結前に混合物はゲル化した。

例 17

トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド誘導体である499の当量を有する3官能ポリオールに、例2における如くしてエビクロロヒドリンを反応させ、そして生成するトリクロロヒドリンに、かきまぜながら88.0g(ポリオールを基にして10%過量)の市販の水酸化ナトリウムを加えた。発熱によつて温度は100℃まで上昇し、次いでこの温度を外部から1.5時間維持した。最終pH値は6.6であつた。塩を濾過によつて除いた。得られたトリメルカプタンは殆ど水のように透明でありそして1.51のメルカプタン当量を有

(6)

特公 昭47-48279

11

し4.64%のいおう、0.2%の塩素を含有した。

同じ操作を例2のエピクロヒドリンの代りに例4における如くエビプロモヒドリンを用いて行い、実質上同じ結果を得た。

例 18

トリメタロールプロパンのプロピレンオキシド誘導体である1470の当量を有する3官能ポリオールにエピクロヒドリンを反応させ、そして生成するトリクロヒドリンに80.0g(ポリオールを基にして10%過量)の市販の水酸化ナトリウムを加えた。混合物をかきまぜそして100℃に2.5時間加熱した。最終pH値は6.8であり、塩を除去すると、0.43のメルカプタン当量を有する低粘度の黄褐色液体が得られた。

例 19

1・2・6-ヘキサントリオールのプロピレンオキシド誘導体である1998の当量を有する3官能ポリオールに例2における如くエピクロヒドリンを反応させ、そして得られるトリクロヒドリンに80.8g(ポリオールを基にして10%過量)の市販の水酸化ナトリウムを加えた。混合物をかきまぜそして115℃に2時間加熱した。得られる透明な黄白色液体(pH値5.6)を沈殿した塩のケーキよりデカンテーションにより分離し、分析すると0.39のメルカプタン当量を有し又1.33%のいおう及び0.1%の塩素を含有することが分つた。

例 20

出発原料グリコールが1360の当量を有する3官能ポリオールである点を除けば他は同じようにして例16の操作を繰返した。得られるトリクロヒドリンを、115℃で2.25時間にわたり101.2g(ポリオールを基にして10%過量)の市販の水酸化ナトリウムで処理した。生成したカナリヤ色の液体は塩の濾別後6.5のpH値を有し、又メルカプタン当量0.41を有し又1.36%のいおう、0.2%の塩素を含有した。

例 21

出発原料グリコールが、グリセリンから誘導されそしてその構造の最大部分が少量のエチレンオキシドを末端に有するプロピレンオキシドの繰返し単位より構成される975の当量を有する3官能ポリオールである点を除けば他は実質上同じようにして例19を繰返した。中間生成物トリクロ

12

ロヒドリンに80.0gの市販の水酸化ナトリウムを反応させ、100℃で1.5時間かきまぜた。生成した混合物は6.4のpH値を有した。塩を次に濾過により除いた。分析は0.36のメルカプタン当量を有し又2.44%のいおう及び0.1%の塩素を含有することを示した。

本発明方法で得られる液体重合体は次の使用例に示すように様々な方法で容易に硬化することができる。

例 22

例6で製造した樹脂から下記のブレンドをつくり、それを3ロールベイントミルで分散させた。

下記の硬化剤を添加すると、コンパウンドはエラストマー状態に硬化した。それらは2部分流し込み可能なエラストマーとして好適な諸性質を有し、又密封剤として或は工業用充填(コーキング)及びグレージング用コンパウンドとして使用できる。

物 質	コンパウンド1	コンパウンド2
例6からの樹脂	470	410
接着促進剤	10	40
不活性充填剤	100	400
チヤソトロビー剤	10	10
アルミニウムフレーク	100	—
	690	860
硬 化 剤		
クメンヒドロパーオキシド	—	26
50%PbO ₂ 不活性可塑剤	69	—
	759	886

例 23

例21で得られる樹脂に100対100の重量比で炭酸カルシウムを混ぜた後混練り機に通した。次にこの黄白色の物質に10部の二酸化マンガンを触媒(50:50, MnO₂:不活性可塑剤)を混ぜ、硬化した。充填及びグレージング用コンパウンドとして好適な優秀なゴム様物質が得られた。

例 24

例21の樹脂278重量部に不活性充填剤

(7)

特公 昭47-48279

13

278部を緊密に混合しそして混練りした。得られるクリーム様白色物質に0.5部のトリエチレンジアミンを加え、次いで1.2部のジビニルスルホンを混合物中かきまぜて混入した。30分間で混合物は硬化して、填隙及びグレーシング用コンパウンドとして好適な硬質の安定した物質となつた。

例 25

例17の樹脂150重量部を不活性充填剤100部と共にかきまぜた後0.05部の促進剤チトラメチルチウラムジサルファイドと共に混練りし、根に通した。この材料を次に10部の前記の二酸化マンガン触媒の使用により硬化し、良好な伸び、引張強さ、レジリエンシーを有する優秀なエラストマーを生成した。

例 26

例15のトリメルカブタン125重量部に不活性充填剤100部を緊密に混合し、そして0.5部のトリエチレンジアミン及び7.5部の二酸化マンガ触媒を加えた。硬化の結果填隙及びグレーシング用コンパウンドとして好適なゴムと同様の性質を有するエラストマーが生成された。

例 27

例15の樹脂50部に、195のエポキシド当量を有する市販のエポキシ樹脂50部を混合し、次いで10gの促進剤2・4・6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノールを加えた。室温で24時間後に混合物は硬化した。

例 28

例17の重合体72部に、210のエポキシド当量を有する市販のエポキシ樹脂36部及び10gの促進剤2・4・6-トリ(ジメチルアミノエチル)フェノールを加えた。室温で10時間後に硬い熱塑性樹脂が形成された。

チオール基を末端に有する上記のポリエーテルは、各種の硬化剤特に無機及び有機過酸化物の使用により有用なエラストマーに容易に硬化変換することができる。かかるエラストマーは、熱及び(又は)圧力を適用して又は適用せず、液体又はペースト状態で流し込み次いでその場所で硬化することができる。それらは、注塑可能で且つたるまない工業用密封剤及び填隙及びグレーシング用コンパウンドとして有用である。それらは溶剤で薄めるときにエラストマー塗料として有用である。

14

工業的に有用なエラストマーへのゴリコールの変換には、硬化剤の外に通常更に変性剤、補強用顔料、各種の最終生成物の製造にとつて望ましい添加剤の使用を包含する。

工業的見地から、好ましい硬化剤は今のところクメンヒドロパーオキシドである。ベンゾイルパーオキシド、メーブチルヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシドの如き他の有機過酸化物も亦全く申分ないことが分つた。硬化剤として工業よく用いられる無機過酸化物は、鉛、マンガ、亜鉛、二酸化チタルである。ジビニルスルホンも亦硬化剤として用いられる。

本発明に従つたエラストマーをもたらす二部系は次のように典型的に記載することができる。約4000の分子量を有するチオール末端ポリオキシアルキレングリコール樹脂に、たわみ性、弾性、かたさ、硬化速度を変えるために変性樹脂(より大きい又はより小さい分子量を有するチオール基を末端に有する重合体)を加える。次に、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、カルボキシ樹脂の如き接着促進剤及び可塑剤及び所界によく知られた他の促進剤が配合される。次に所望ならば、不活性充填剤、補強用顔料、チキソトロピー剤を添加することができる。全混合物を3-ロールベントミル上で分散させ、コンパウンドを硬化してエラストマー状態にすると、得られる生成物は密封剤として或は工業用填隙及びグレーシング用コンパウンドとして使用できる流し込み自在のエラストマーである。

特定の例は次の通りである。

約4000の分子量を有するチオール基を末端に有するポリオキシアルキレン重合体20重量部に約6000の分子量を有するチオール基を末端に有するポリオキシアルキレン重合体1.2重量部及び約1000の分子量を有するチオール基を末端に有する重合体5重量部を加え、6重量部の変性フェノール樹脂と共にこれらをロータリーミキサー上で緊密に混合配合した。上記の樹脂配合物に、5重量部のジブチルフタレート、2重量部のステアリン酸、2重量部の金屈石けん、2重量部の二酸化チタン、45重量部の炭酸カルシウムを加えた。混合物をよくかきまぜた後3-ロールミル上に遊した。上記の如く処理した後この白色材料に3重量部のクメンヒドロパーオキシドを緊密に

-237-

(8)

特公 昭 47-48279

15

16

混合して硬化させた。その結果損傷及びグレージ
 ング用コンパウンドとして使用するのに好適な良
 好な引張強さ及び伸びを有するゴム状エラストマ
 ーが得られた。
 上の操作から得られたエラストマーの性質は次
 の通りであつた。

※可成期間(時) 6
 ブロックフロー(in) 0.0
 タックフリータイム(時) 16
 かたさ(ショアA) 25
 引張強さ(PSI) 130
 伸び(%) 300
 引裂き抵抗(PLI) 28

粘度(ポイズ) 20000 ※ 下表に上記例の多数の可成因子を示す。

材 料(重量部)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
チオール基末端ポリオキソアルキ レングリコール(分子量約4000)	20	32	43	32	32	32	32	32	32	32	32
同上(分子量約6000)	12										
同上(分子量約1000)	5	5	3								
フェノール樹脂	6	6	7	5	6	8	6	6	6	6	6
可成剤	5	5	7								
ステアリン酸	2	2		2	2	2	2	2	2	2	2
金属石けん	2	2		2	2	2	2	2	2	2	2
二酸化チタン	2	2	3	3	3	3	3	3	3	2	2
炭酸カルシウム	45	45	36	45	45	45	45	45	45	45	45
硬化剤(重量部)											
クメンヒドロパーオキシド	3	3	3								
ベンゾイルパーオキシド				3							
トールエンヒドロパーオキシド					3						
メチルエチルケトンパーオキシド						3					
ジニルスルホン							1.5				
二酸化鉛								5			
二酸化マンガシ									5		
二酸化亜鉛										5	
二酸化チタル 特 性											1
粘度(ポイズ×10 ³)	20	20	0.5	20	20	20	20	20	20	20	20
可成期間(時)	6	5	4	6	3	8分	1	8	12	5	2
ブロックフロー(in)	0	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0
タックフリータイム(時)	16	16	16	24	16	4	12	24	30	16	16
かたさ(ショアA)	25	35	25	20	25	20	20	40	40	38	20
引張強さ(PSI)	130	135	110				240	240			90
伸び(%)	300	290	250				725	250			500
引裂き抵抗(PLI)	28	30	22								

-238-

(9)

特公 昭47-48279

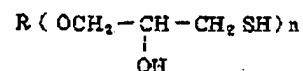
17

特許請求の範囲

1 2～4個の炭素原子を有するアルキレンオキシドと6個より少い炭素原子及び2～6個の水酸基を有する0.01～17.0モル%（前記アルキレンオキシドを基にして）の多価アルコールとの縮合生成物である少くとも400の分子量を有する水酸基を末端に持つ液体ポリオキシアルキレンポリマー重合体にエピクロヒドリン及びエピプロモヒドリンから成る群から選ばれたエピクロヒドリンを反応せしめ、得られた反応生成物をアルカリ金属スルホハイドレートと反応せしめ後者の反応をアルカリ金属スルホハイドレートの量が9.5以下の最終pH値を生ずる化学量論乃至この過剰量で行うことから成る100～120000

18

センチボイズの粘度及びチオール含量によつて決定され少くとも150の化学当量を有する一般式



（式中、Rはアルキレン基が2～4個の炭素原子を含有する水酸基含有ポリオキシアルキレンポリマーのポリオキシアルキレンであり、nは2～6の整数である。）を有する液体重合体の製造方法。

引用文献

米国特許 2581464

昭 48 5. 15 発行

第2部門(3) 正 誤 表 (昭和48年5月15日発行)

公告番号	分類	個 所	誤	正
昭45-36416	25 H 09	本文第8欄第11~13行	使用時に於いて温度の変化して保有し得る如く徐冷却し徐々に固化させることを特徴とする	使用時に於いて温度の変化によつて変色する示温作用を安定定常化して保有し得る如く徐冷却し徐々に固化させることを特徴とする
昭47-6502	25(1) 111.213	本文第8欄第43行	46~82℃の温度に	-46~82℃の温度に
昭47-13187	24 C 011	本文第5欄第7行	指触乾燥1時間であり	指触乾燥15分、硬化乾燥1時間であり
昭47-16981	25(5) A 21	優先権主張	1963年10月30日フランス国952342	1963年10月30日フランス国952312
昭47-23886	22 C 222	出願人名称(目次とも)	日立合成化工株式会社	日本合成化工株式会社
昭47-33042	17 A 411	発明者	出願人 カール・フィッシャー	発明者 カール・フィッシャー
"	"	出願人	発明者 カール・フィッシャー ドイツ国ハンブルグ13ハレル・ストラーセ72 同 クレデート・アンシュタルト・フュール・アイゼン・ウンドシュタール・ハルデル リヒテンシュタイン 国グアズツ	出願人 カール・フィッシャー ドイツ国ハンブルグ13ハレル・ストラーセ72 同 クレデート・アンシュタルト・フュール・アイゼン・ウンドシュタール・ハルデル リヒテンシュタイン 国グアズツ
昭47-38623	25(5) H 82	分割の表示	特願 昭38-41986	特願 昭38-41986号の分割
昭47-39565	24 A 4	本文第1欄第32~33行	アソインドリン	イソインドリン
"	"	本文第9欄第10行	を有すると、	を有する、
"	"	本文第6頁第3段中精製顔料の色調の欄	黄・赤	黄・橙
昭47-42926	24 A 31	発明の名称(目次とも)	インキ用カーボンブラックのペレットの製法	高純度インキ用カーボン・ブラックペレットの製法
昭47-48279	26(5) H 131	本文第17欄第3行	5個より不鮮明	6個より
"	"	同第7~8行	ポリオキシアルキレングリコール重合体	ポリオキシアルキレンポリオール重合体
昭48-5086	24 H 4	本文第1欄第37行	リン酸鉛皮膜	リン酸亜鉛皮膜
昭48-5118	26(5) B 11	出願人住所	イギリス国マンチエスター2フアンテン・ストリート77/79アスベストハウス	イギリス国マンチエスター2フアンテン・ストリート77/79アスベストハウス